

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-086047  
(43)Date of publication of application : 31.03.1997

---

(51)Int. CI. B41M 5/26

---

(21)Application number : 07-273478 (71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD  
(22)Date of filing : 27.09.1995 (72)Inventor : MAEDA YOSHIHARU  
KAMIYA DAISUKE  
OTA HIROYUKI

---

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermal recording material excellent not only in water resistance and printability but also in running properities at a time of recording.

SOLUTION: In a thermal recording material wherein a thermal recording layer containing a colorless or light-colored basic dye and a coupler is provided on a support and a productive layer is provided thereon, the thermal recording layer and the protective layer contain an org. amine neutralized substance of a silicone containing graft copolymer having a carboxyl group.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2002

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of  
application other than the  
examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number] 3487044

[Date of registration] 31.10.2003

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

**Best Available Copy**

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-86047

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B 4 1 M 5/26

識別記号

片内整理番号

P I

B 4 1 M 5/18

1 1 1

技術表示箇所

E

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-273478

(22) 出願日 平成7年(1995)9月27日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 前田 佳治

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 神谷 大介

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 太田 博之

愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】耐水性及び印刷適性に優れ、且つ記録時の走行性にも優れた感熱記録体の提供。

【解決手段】支持体上に、無色又は淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する感熱記録層を有し、さらにその上に保護層を有する感熱記録体において、前記感熱記録層及び保護層が、カルボキシル基を有するシリコーン含有グラフト共重合体の有機アミン中和物を含有する感熱記録体。

(2)

特開平9-86047

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、無色又は淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する感熱記録層を有し、さらにその上に保護層を有する感熱記録体において、前記感熱記録層及び保護層が、カルボキシル基を有するシリコン含有グラフト共重合体の有機アミン中和物を含有することを特徴とする感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性と印刷適性に優れ、且つ記録時の走行性にも優れた感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無色又は淡色の塩基性染料と有機又は無機の呈色剤との呈色反応を利用し、熱により両染色物質を接触せしめて染色像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、又記録機器がコンパクトで且つその保守も比較的容易であるため、ファクシミリや各種計算機等の記録媒体としてのみならず、市広い分野において使用されている。

【0003】その利用分野の一つとして、ハンディーターミナル用の記録媒体が注目されている。かかるハンディーターミナルは、室外で使用する場合が多く、雨天時等に、記録面が濡れて剥がれたりすることが問題となっている。又、ハンディーターミナル等の用途では、記録面にオフセット印刷を施すために、印刷適性に優れた感熱記録体の要望が高まっている。

【0004】従来、感熱記録層の耐水性を改良する目的で、感熱記録層中に耐水化剤を添加したものや（特開昭49-36343号公報、特開昭54-13352号公報）、感熱記録層中に接着剤として疎水性高分子エマルジョンを用いたものがあるが（特開昭57-14998号降公報、57-18520号公報、特開平2-8034号公報）、未だに十分な耐水性、印刷適性及び走行性に優れた記録層が得られていないのが現状である。又、特開平6-247048号公報には、感熱層中及び保護層中に、カルボン酸を含有する重合体とシリコンとの水溶性グラフト共重合体を含有させた感熱記録体が開示されているが、これらの共重合体はナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩の中和塩であるため、ナトリウム塩又はカリウム塩の場合は耐水性が悪いという問題があり、又アンモニウム塩の場合は呈色剤と反応しやすいため地色発生しやすいという問題があり、未だ十分な性能を有するものではなかった。

【0005】又、湿気、指紋、ハンドクリーム又は塩化ビニル樹脂等のプラスチックと接触した場合に、染色記録像が消色する等の問題を解決する目的で、水溶性高分子化合物を含む保護層を感熱記録層上に設けることが提案されている。このような保護層を設けると、染色記録像が消色するのを防止でき、更にスティッキング、ヘッ

2

ドカス、擦れ汚れ等の問題を改良する効果が得られるが、耐水性、印刷適性が極めて悪くなる欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記の各問題を解決し、特に、耐水性（例えば、濡れても感熱記録体の表面が剥がれるようなことがない十分な強度を有すること）と印刷適性（例えば、印刷により記録体の表面の一部が剥離することがないこと）に優れ、且つ記録時の走行性にも優れた感熱記録体を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に、無色又は淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する感熱記録層を有し、さらにその上に保護層を有する感熱記録体において、前記感熱記録層及び保護層が、カルボキシル基を有するシリコン含有グラフト共重合体の有機アミン中和物を含有することを特徴とする感熱記録体である。

【0008】

【発明の実施の形態】

○カルボキシル基を有するシリコン含有グラフト共重合体の有機アミン中和物

本発明の感熱記録体において、感熱記録層及び保護層に含有させるカルボキシル基を有するシリコン含有グラフト共重合体の有機アミン中和物（以下グラフト共重合体中和物という）としては、種々のものが使用可能である。グラフト共重合体中和物としては、エチレン性不飽和基を有するシリコン系マクロモノマー、エチレン性不飽和カルボン酸、及び必要に応じてその他のラジカル重合性単量体との重合によるカルボキシル基を有するシリコン含有グラフト共重合体を、有機アミンと反応させて塩としたものが好ましい。

【0009】前記片末端にエチレン性不飽和基を有するシリコン含有マクロモノマーとしては、片末端にエチレン性不飽和基を有するジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン等のシアルキルポリシロキサン及びジフェニルポリシロキサン系化合物等が挙げられ、エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基が好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸の具体例としては、例えば（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸及びマレイン酸等が挙げられる。その他のラジカル重合性単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル及び（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル、並びにスチレン等を挙げることができる。

【0010】エチレン性不飽和カルボン酸に対する片末端にエチレン性不飽和基を有するシリコン含有マクロモノマーは5～50重量%が好ましく、より好ましくは10～30重量%の範囲である。この割合が5重量%未

(3)

特開平9-86047

3

端になると記録層の耐水性が得られない恐れがあり、他方50重量%を超えると接着強度が低下する恐れがある。

【0011】本発明において、前記カルボキシル基を有するシリコン含有グラフト共重合体を中和する有機アミンとしては、トリアエチルアミン、ジイソプロピルアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン及びジメチルエタノールアミン等の1級、2級又は3級アミン化合物、並びにピリジン及びピレリジン等の複素置換アミン化合物が好ましい。

#### 【0012】〇感熱記録層

本発明は、感熱記録層中の前記のグラフト共重合体中和物を含有するものである。感熱記録層中のグラフト共重合体中和物の含有量は特に限定されないが、感熱記録層を形成する固形分の1～15重量%が好ましい。この含有量が1重量%に満たないと十分な耐水性改良効果が得られない恐れがあり、他方15重量%を超えると発色成分が少なくなり結果として発色感度が低下する恐れがある。

【0013】感熱記録層には、グラフト共重合体中和物の他に、耐水性及び印刷適性を阻害しない程度の量のバインダーを含有させることができる。バインダーとしては、例えば酸化澱粉、酵素変性澱粉、カチオン変性澱粉、エステル化澱粉及びエーテル化澱粉等の澱粉類、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メトキシセルロース及びヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、完全又は不完全酸化するポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール及びアセトアセチル変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド・アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド・アクリル酸エステル・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン及びカゼイン等の水溶性高分子、並びにポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリブチルメタクリレート、スチレン・ブタジエン共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体及びスチレン・ブタジエン・アクリル系共重合体等のラテックス等が挙げられる。

【0014】感熱記録層に含有させる無色又は淡色の塩基性染料としては、各種のものが使用でき、例えば、3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン、

4

3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-アミノラクタム、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアミノ)フルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-(p-トリルイジノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-フルフリルアミノ)-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アミノフルオラン、3-(N-メチル-N-n-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アミノフルオラン、3,3'-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3,3'-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3,3'-ビス[1,1'-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラブromoフタリド、3-p-(p-アミノアミノ)アミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、2,2'-ビス{4-[6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスビロ(フタリド-3,9'-キサンテン-2'-イル)アミノ]フェニル}プロパン、3,6'-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スビロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等が挙げられる。これら塩基性染料は、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0015】塩基性染料と組合せて使用する呈色剤(酸性物質)も各種の化合物が使用でき、無機酸性物質と有機酸性物質がある。無機酸性物質としては、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ及び珪酸アルミニウム等が挙げられる。又、有機酸性物質としては、4-

(4)

特開平9-86047

5

クミルフェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-3', 4'-テトラメチレンビスフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-p-トリルスルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、(4-ヒドロキシフェニルチオ)酢酸-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)エチルエステル、ジ(p-ヒドロキシフェニルチオエチル)エーテル、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオ尿素及びN-(フェノキシエチル)-4-ヒドロキシフェニルスルホンアミド等のフェノール性化合物、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸及びp-クロロ安息香酸等の芳香族カルボン酸、これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガ、スズ及びニッケル等の多価金属との塩、並びにチオンアン酸亜鉛のアンチピリン錯体等が挙げられる。

【0016】本発明において、感熱記録層中の塩基性染料と呈色剤の使用比率は、用いる塩基性染料と呈色剤の種類に応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではないが、塩基性染料1重量部に対して呈色剤が1~50重量部が好ましく、より好ましくは2~10重量部である。

【0017】感熱記録層は、グラフト共重合体中和物、塩基性染料、呈色剤及びその他の物質からなる感熱記録層用塗布液を調整し、これを支持体に塗布し、乾燥させて形成させる。感熱記録層用塗布液の調製方法として

6

は、例えば、水を分散媒体とし、発色剤と呈色剤その他の物質を、一緒に又は別々にボールミル、アトライター又はサンドミル等の粉砕機を使用して粉砕し、これにグラフト共重合体中和物を加えて攪拌機で分散させる方法等が挙げられる。又、塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム及び脂肪酸金属塩等の分散剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス及びエステルワックス等のワックス類、消泡剤、蛍光染料、並びに着色染料等が適宜添加される。

【0018】又、塗布液中には各種顔料を併用することも可能であり、例えばカオリン、クレー、炭酸カルシウム、焼成クレー、焼成カオリン、酸化チタン、珪藻土、微粒子状無水シリカ及び活性白土等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子及びポリスチレンフィラー等の有機顔料等が挙げられる。

【0019】更に、塗布液中には、目的に応じて増感剤を併用することもできる。増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メトキシカルボニル-N-ステアリン酸ベンズアミド、N-ベンゾイルステアリン酸アミド、N-エイコサン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ペヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジオクチル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、2-ナフトルベンジルエーテル、m-ターフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸-ジ-p-クロロベンジル、p-ベンジルピフェニル、トリルピフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(2-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1, 4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トリルイジン、ジ( $\beta$ -ピフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ピニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン等が例示される。これらの増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1重量部に対して4重量部以下程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0020】又、記録像の保存性を更に高めるために、

(5)

特開平9-86047

7

感熱効果を損なわない畳の保存性改良剤を併用することもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-(2, 2-プロピリデン)ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メトキシ-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(5-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-クロロ-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メトキシ-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha'$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビス(3-メチルフェノール)、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラプロモジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン等のヒンダードフェノール化合物、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)リン酸ソーダ、4, 4'-ビス(エチレンジイミンカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のエチレンジイミン系化合物、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、4-ベンジルオキシフェニル-4'-(2-メチル-2, 3-エポキシプロピルオキシ)フェニルスルホン、ノボラック型樹脂等のエポキシ系化合物等が挙げられる。

【0021】○保護層

8

本発明の感熱記録体は、感熱記録層上に保護層を設けるものであるが、このような構成とすることで、スティッキング、ヘッドカスを改良し、また記録の保存性を改良することができる。尚、スティッキングが悪いと、得られる記録像まで影響を受け、印字の長さが本来の長さより短くなったり、且ベタ記録を行うと、紙の送り方向と直角に、記録されない部分が白い線状に生じるといった障害が起きる場合もある。

【0022】本発明は、保護層がグラフト共重合体中和物を含有するものである。保護層がグラフト共重合体中和物を含有することにより、極めて記録時の走行性、耐水性、印刷適性に優れた感熱記録体を得ることができる。

【0023】保護層中のグラフト共重合体中和物の含有量は特に限定されないが、通常、保護層の全固形分に対し5〜50重量%程度配合するのが好ましい。この割合が、5重量%に満たないと充分な耐水性改良効果が得られない恐れがあり、又50重量%を越えると筆記性、捺印適性がやや低下する恐れがある。

【0024】保護層には、グラフト共重合体中和物の他に、耐水性及び印刷適性を阻害しない程度の畳のバインダーを配合することができ、具体例としては、感熱記録層で使用したものと同様のものが使用できる。又、印刷適性やスティッキングをより改善するために、必要に応じて顔料を添加することができ、その具体例としては、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、焼成クレイ、焼成カオリン、微粒子状無水シリカ、コロイダルシリカ、珪藻土及び活性白土等の無機顔料、並びにスチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー及び生デンプン粒子等の有機顔料等が挙げられる。その使用量は一般にバインダー成分100重量部に対して5〜300重量部程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0025】保護層は、例えば水を分散媒体とし、グラフト共重合体中和物、バインダー及び顔料等を混合して保護層用塗布液を調整し、これを感熱記録層上に塗布し、乾燥させて形成させる。保護層用塗布液中には、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス及びエステルワックス等の滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤(分散剤、湿潤剤)、消泡剤、並びにカリミョウバンや酢酸アルミニウム等の水溶性多価金属塩等の各種助剤を適宜添加することもできる。又、耐水性を一層向上させるためにグリオキサル、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、エポキシ系化合物等の硬化剤を併用することもできる。

【0026】○感熱記録体

50 感熱記録体の製造方法としては、特に限定されるもので

(6)

特開平9-86047

9

はなく、例えばエアーナイフコーティング、バリバードコーティング、ビュアードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドゥエルコーティング、カーテンコーティング又はダイコーティング等の適当な塗布方法により、感熱記録層用塗液を支持体上に塗布・乾燥し、更にこの上に保護層用塗液を塗布乾燥する等の方法が挙げられる。支持体は、種々のものが使用でき、紙、プラスチックフィルム、合成紙、不織布及び金属箔等物が挙げられる。又、感熱記録層用塗液の塗布量としては、乾燥重量で $1 \sim 12 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 6 \text{ g/m}^2$ である。又、保護層用塗液の塗布量としては、乾燥重量で $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ である。

【0027】尚、必要に応じて、感熱記録体の裏面側にも保護層を設けて、一層保存性を高めることも可能である。さらに、支持体の下塗り層を設けたり、各層塗抹後にスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施し画質や画像濃度を向上させたり、あるいは記録体裏面に粘着剤処理を施して粘着ラベルに加工したり、感熱記録体裏面に遮気層を設ける等の感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加することができる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。又、特に断らない限り各例中の部及び％はそれぞれ重量部及び重量％を示す。

【0029】〔実施例1〕

○感熱記録層の形成

1) A液調製

塩基性染料の3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン10部、増感剤の1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン15部、バインダーのメチルセルロースの5%水溶液15部及び水80部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ になるまで粉砕した。

2) B液調製

呈色剤の4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30部、バインダーのメチルセルロースの5%水溶液30部及び水70部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ になるまで粉砕した。

3) グラフト共重合体中和物の調製

片末端にメタクリロイル基を有するシリコーン含有マクロモノマー20部、メタクリル酸15部、メチルメタクリレート25部及びブチルメタクリレート40部を共重合させ、得られたカルボキシル基を有するシリコーン含有グラフト共重合体をジメチルエタノールアミンで処理してグラフト共重合体中和物を得た。

4) 感熱記録層用塗液の調製

前記で得たグラフト共重合体中和物の2.5%水溶液50

10

部、A液120部、B液130部、顔料の微粒子状無水シリカ10部及び軽質炭酸カルシウム5部、助剤のステアリン酸亜鉛の30%分散液10部、並びに水20部を攪拌・混合して感熱記録層用塗液を調製した。

5) 感熱記録層の形成

得られた感熱記録層用塗液を、坪量 $45 \text{ g/m}^2$ の上質紙に、乾燥後の塗布量が $4 \text{ g/m}^2$ となるように塗布乾燥して記録層を形成した。

【0030】○ 保護層の形成

1) 保護層用塗液の調製

前記3)で得られたグラフト共重合体中和物の2.5%水溶液50部、顔料の微粒子状無水シリカ20部及び軽質炭酸カルシウム5部、助剤のステアリン酸亜鉛の30%分散液10部及び水60部を攪拌・混合して保護層用塗液を調製した。

2) 保護層の形成

得られた保護層用塗液を、前記で得た感熱記録層上に、乾燥後の塗布量が $1 \text{ g/m}^2$ となるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録紙を得た。

【0031】〔実施例2〕

○グラフト共重合体中和物の調製

片末端にメタクリロイル基を有するシリコーン含有マクロモノマー30部、アクリル酸10部、スチレン30部、2-エチルヘキシルメタクリレート15部及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート15部を共重合させ、得られたカルボキシル基を有するシリコーン含有グラフト共重合体をトリエチルアミンで処理してグラフト共重合体中和物を得た。

○感熱記録紙の調製

実施例1で使用したグラフト共重合体中和物の2.5%水溶液50部の代わりに、前記で得たグラフト共重合体中和物の2.5%水溶液50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を得た。

【0032】〔実施例3〕

○グラフト共重合体中和物の調製

片末端にメタクリロイル基を有するシリコーン含有マクロモノマー20部、無水マレイン酸15部、スチレン45部及びブチルメタクリレート20部を共重合させ、得られたカルボキシル基を有するシリコーン含有グラフト共重合体をトリエタノールアミンで処理してグラフト共重合体中和物を得た。

○感熱記録紙の調製

実施例1で使用したグラフト共重合体中和物の2.5%水溶液50部の代わりに、前記で得たグラフト共重合体中和物の2.5%水溶液40部及び珪素変性ポリビニルアルコールの10%水溶液25部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を得た。

【0033】〔比較例1〕

○グラフト共重合体中和物の調製

片末端にメタクリロイル基を有するシリコーン含有マク



(7)

特開平9-86047

11

ロモノマー20部及びアクリル酸80部を共重合させ、得られたカルボキシル基を有するシリコン含有グラフト共重合体を水酸化ナトリウムで処理してグラフト共重合体のナトリウム塩中和物を得た。

○感熱記録紙の調製

実施例1で使用したグラフト共重合体中和物の2.5%水溶液50部の代わりに、前記で得たグラフト共重合体のナトリウム塩の2.5%水溶液50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を得た。

【0034】〔比較例2〕

○グラフト共重合体中和物の調製

片末端にメタクリロイル基を有するシリコン含有マクロモノマー30部及びメタクリル酸70部を共重合させ、得られたカルボキシル基を有するグラフト共重合体をアンモニアで処理してグラフト共重合体のアンモニウム塩を得た。

○感熱記録紙の調製

実施例1で使用したグラフト共重合体中和物の2.5%水溶液50部の代わりに、前記で得たグラフト共重合体のアンモニウム塩の2.5%水溶液50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を得た。

【0035】得られた5種類の感熱記録紙について、以下の評価試験を行った。それらの結果を表1に示す。

1) 記録濃度

感熱記録用シミュレーター〔TH-PDM 大倉電機社製〕を用い、印加ヘッドエネルギー0.3mJ/dotにて記録し、得られた記録像の濃度をマクベス濃度計〔RD914、マクベス社製〕にて測定した。

【0036】2) 印刷適性

オフリン用インキ（タック値：13）を0.4cc用い、\*30

12

\*明製作所製RI型印刷試験機にて印刷し、水ロールを通したあとインキの付いたロールで、印刷を行い、感熱記録層の剥離状態を目視で評価した。

【0037】〔評価基準〕

◎・・・・・・感熱記録層の剥離は認められない。

○・・・・・・感熱記録層の剥離は少しある。

△・・・・・・感熱記録層の剥離がやや多い。

×・・・・・・感熱記録層の剥離が非常に多い。

【0038】3) 耐水性

10 記録面を水に室温で浸漬し、1時間後に引き上げてから指で100回擦って、記録面の剥がれ度合いを目視判定した。

○・・・・・・記録面の剥がれ殆どない。

△・・・・・・記録面の剥がれ少しある。

×・・・・・・記録面の剥がれ多い。

【0039】5) 走行性

上記1)の方法において、印加ヘッドエネルギーを0.5mJ/dotに上げて同様に記録を行い、記録する際に発生する音の大きさ（スティッキング音）により走行性を評価した。

◎・・・・・・走行性が非常に優れている。

○・・・・・・走行性が良い。

×・・・・・・走行性が悪い

【0040】6) 地発色

感熱記録紙を60℃、90%湿度に24時間放置後の白色具合を評価した。

○・・・・・・試験前とほぼ同じ。

×・・・・・・白色から灰色に変化。

【0041】

【表1】

	記録濃度	印刷適性	耐水性	走行性	地発色
実施例1	1.32	◎	○	○	○
実施例2	1.31	◎	○	◎	○
実施例3	1.31	◎	○	◎	○
比較例1	1.32	◎	×	○	×
比較例2	1.30	○	○	○	×

【0042】

【発明の効果】本発明の感熱記録体は、耐水性と印刷適

40 性に優れ、且つ記録時の走行性にも優れるものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**